

### REMARKS

Claims 5-8 are pending in the application.

#### §103

Claim 5 was rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over Great Britain Patent No. 1,304,572.

Claims 6-8 were rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over Great Britain Patent NO. 1,304,572 in view of U.S. Patent No. 5,666,841 to Seeger et al.

These rejections are respectfully traversed.

### PATENTABILITY

#### Claim 5

##### Reason For Rejection

The Office Action points out that GB'572 contains 0.1-2 mass % copper. The Office Action maintains no significant change occurs with copper content at 0.1. mass %. The Office Action maintains if properties are same, even if composition does not overlap, claim 5 is obvious to person skilled in the art.

GB '572 is an abbreviation for Great Britain Patent NO. 1,304,572.

### Patentability of Claim 5

Claims 5 requires that the titanium of the present invention contains substantially no copper.

Applicants maintain that the properties of titanium change by the addition of 0.1 to 2 mass % copper as required by GB '572. Attached hereto are four publications, Publication 1, Publication 2, Publication 3 and Publication 4 which support the applicants position that the 0.1 to 2 mass % of copper of GB '572 changes the properties of titanium. Partial English translations of the identified portion of the Japanese publications, Publication 2, Publication 3 and Publication 4 are also attached hereto.

Publication 1 (Materials Properties Handbook, Titanium Alloy, issued by ASM, p. 165-171) specifies that the content of other elements (OE) in the ordinary constituent range of titanium is 0.1 mass % maximum. Therefore, it is readily apparent that any element at 0.1 max % or more causes property changes in titanium.

Publication 2 (Japanese Provisional Patent Publication No. S63-270449, Method for Manufacturing Titanium Sheet with Small Anisotropy and a Good Ductility) describes at p. 280, 281 and 282 (underlined) the addition of trace copper precipitates  $Ti_2Cu$ . It is also described that the lowest copper concentration required to cause precipitation of  $Ti_2Cu$  is 0.1 mass %. If copper concentration exceeds 0.8%, strength increase and ductility deterioration will result (p. 282). It is further described that fine and dispersed

precipitation curbs the formation of twin crystals (p. 280). Thus, Publication 2 shows that addition of 0.1 mass % or more copper results in precipitation of  $Ti_2Cu$  and changes in property and deformation mode (twinning deformation).

Publications 3 and 4 (Japanese Provisional Patent Publications Nos. S62-192550 and S62-192551) describe effects of trace addition of copper on titanium alloys. Publications 3 (p. 259, underlined) and 4 (p. 263, underlined) describe that addition of 0.1 mass % or more copper increases strength and hardness after cold working.

As evident from the above, addition of 0.1 mass % copper to titanium markedly changes properties. Therefore, titaniums according to GB '572 and the present invention have different properties because they have different quality characteristics and deformation modes. As properties and deformation have relations, the titaniums according to GB'572 and the present invention, of course, have different impact resistences.

It is therefore submitted that independent claim 5 is patentable over Great Britain Patent No. 1,304,572.

If independent claim 5 is patentable, dependant claims 6-8 are also patentable.

#### Claim 6

#### Reason For Rejection

Rejected based on GB' 572 and US' 841. GB'572 (Col. 4, Lines 5-34) presents the same argument against claim 6 (that addition of 0.1 mass % copper does not produce significant change in property). However, GB' 572 makes no reference to work hardening and preworking. USP' 841 describes finish rolling applied after work hardening. That is, work hardening is caused to take place before finish rolling. Therefore, work hardening prior to finish rolling in titanium according to GB'572 (containing 0.1-2 mass % copper) is obvious.

US '841 is an abbreviation for U.S. Patent No. 5,666,841 to Seeger et al.

#### Patentability of Claim 6

An evident from the above, the compositions of titaniums according to GB '572 and the present invention are different enough to cause property changes.

The method according to US '841 controls the degree of work hardening by applying finish working and preceding preworking. However, the parts (ranges) in which work hardening takes place are different as will be described later. US '841 relates to the technology of a rolling method for work hardening the notched part of turbine blades etc. The method of US '841 applies finish rolling with rolls of large curvature after applying multi-pass rolling in the same direction with rolls of small curvature. This

method work hardens directly below the notched part, not the entirety of the product. By contrast, the method of the present invention work hardens the entirety of the product, as is apparent from the description in paragraph [0023] of the specification in which hardness is measured at 1/2 and 1/4 of thickness. The method of US '841 cannot work harden the whole of the product.

As described in Column 1, Lines 33-67 of US '841, work hardening (by rolling) is a popular technology for metals with limitless number of levels and methods. Therefore, defining the level and method of work hardening according to the kind or shape of metal to improve the desired property is considered to have adequate patentability. This is why the present invention specifies the range of composition ( $S = [O] + [N] + [C]$  and Fe) and specifies the hardness HV\* after work hardening with the specified composition range.

It is therefore submitted that dependent claim 6 is further patentable.

#### Claim 7

#### Reason For Rejection

The Office Action rejected claim 7 based on US '841 (Column 3, Lines 1-22) in which there is multi-pass rolling in directions at right angles. Therefore, the Office Action maintains that the application of multi-pass rolling to titanium according to GB '572 is obvious.

#### Patentability of Claim 7

As evident from the above, the compositions of titaniums according to GB '572 and the present invention are different enough to cause property changes.

The method according to US '841 applies multi-pass rolling by passing rolls of small curvature in the same direction in the notch of turbine blades etc. with overlaps. US. '842 makes no reference to rolling in directions at right angles. That is, the method of US '842 turns the direction of internal compressive stress by 90 degrees by application of multi-pass rolling.

It is therefore submitted that dependent claim 7 is further patentable.

#### Claim 8

##### Reason for Rejection

The Office Action maintains that GB '572 discloses use in the annealed condition.

#### Patentability of Claim 8

As evident from the above, the compositions of titaniums according to GB '572 and the present invention are different enough to cause property changes.

Titanium according to the present invention is ultimately work hardened by shaping or other method. Claim 8 of the present invention specifies application of annealing before and/or during the final shaping. It is by no means analogous to the ultimate annealing applied in the method of GB '572.

It is therefore submitted that dependent claim 8 is further patentable.

#### Summary

It is submitted that independent claim 5, and claims 6-8 dependent thereon, are patentable over Great Britain Patent No. 1,304,572 and U.S. Patent No. 5,666,841 Seeger et al. standing alone or in combination.

CONCLUSION

It is submitted that in view of the foregoing remarks, the application is now in condition for allowance. It is therefore respectfully requested that the application, as amended, be allowed and passed for issue

Respectfully submitted,

KENYON & KENYON

By: John J. Kelly, Jr.  
John J. Kelly, Jr.  
Reg. No. 29,182

KENYON & KENYON  
One Broadway  
New York, New York 10004  
(212) 425-7200

634197



747710 1

PUBLICATION 1

# Materials Properties Handbook: Titanium Alloys

Rodney Boyer  
Boeing Commercial Airplane Company

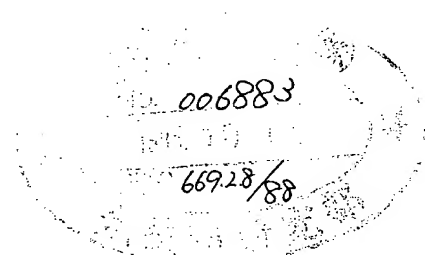
Gerhard Welsch  
Case Western Reserve University

E.W. Collings  
Battelle Memorial Institute (Columbus)

Dr. William W. Scott, Jr., Director of Technical Publications  
Scott D. Henry, Manager of Handbook Development  
Steve Lampman, Handbook Editor  
Veronica Flint, Acquisitions and Review

Production Assistance  
Nancy M. Sobie  
Ann-Marie O'Loughlin  
Randall L. Boring  
Patricia Eland  
William J. O'Brien  
Jeff Fenstermaker

Editorial Assistance  
Nikki D. Wheaton  
Judith Woodruff  
Terri Weintraub



**The Materials  
Information Society**

## Commercially Pure and Modified Titanium

Commercially pure titanium has been available as mill products since 1950 and is used for applications that require moderate strength combined with good formability and corrosion resistance. Production was developed largely because of aerospace demands for a material lighter than steel and more heat resistant than aluminum alloys. However, commercially pure titanium is very useful when high corrosion resistance and good weldability are desired.

Commercially pure titanium is available in several grades, which have varying amounts of impurities such as carbon, hydrogen, iron, nitrogen, and oxygen. Some modified grades also contain small palladium additions (Ti-0.2 Pd) and nickel-molybdenum additions (Ti-0.3Mo-0.8Ni). These alloy additions allow improvements in corrosion resistance and/or strength.

Commercial purity titanium generally has more than 1000 ppm oxygen and iron, nitrogen,

carbon, and silicon as principal impurities. Because small amounts of interstitial impurities greatly affect the mechanical properties of pure titanium, it is not convenient to distinguish between the various grades of unalloyed titanium on the basis of chemical analysis. Titanium mill products are more readily distinguished by mechanical properties. For example, the four ASTM grades of unalloyed titanium are grouped as follows:

ASTM grade	Minimum tensile strength		0.2% yield strength	
	MPa	ksi	MPa	ksi
Grade 1	240	35	170-310	25-45
Grade 2	345	50	275-450	40-65
Grade 3	440	64	380-550	55-80
Grade 4	550	80	480-655	70-95

Density. 4.51 g/cm<sup>3</sup> (0.163 lb/in.<sup>3</sup>)

### Unalloyed Ti Grade 1, R50250

Unalloyed titanium is available as four different ASTM grades, which are classified by their levels of impurities (primarily oxygen) and the resultant effect on strength and ductility. ASTM Grade 1 has the highest purity, lowest strength, and best room-temperature ductility and formability of the four ASTM unalloyed titanium grades.

ASTM titanium Grade 1 should be used where maximum formability is required and where low

iron and interstitial contents might enhance corrosion resistance. It exhibits excellent corrosion resistance in highly oxidizing to mildly reducing environments, including chlorides. Grade 1 can be used in continuous service up to 425 °C (800 °F) and in intermittent service up to 540 °C (1000 °F). In addition, Grade 1 has good impact properties at low temperatures.

#### Chemistry

ASTM Grade 1 titanium has impurity limits of 0.18 O, 0.20 Fe, 0.03 N, and 0.10 C wt.% max. Equivalent compositions from other specifications are best determined by mechanical properties, because small variations in interstitial contents may raise yield strengths above maximum permitted

values or lower ductility below minimum specifications.

**Hydrogen content** as low as 30 to 40 ppm can induce severe hydrogen embrittlement in commercially pure titanium (see the section "Hydrogen Damage" in this datasheet).

#### Product Forms and Condition

Unalloyed titanium Grade 1 is available in all wrought forms and has the best formability of the four ASTM grades. Like the other unalloyed titanium grades, Grade 1 can be satisfactorily welded, machined, cold worked, hot worked, and cast.

Unalloyed titanium typically has an annealed alpha structure in wrought, cast, and P/M forms. The yield strength of Grade 1 is comparable to that of fully annealed 304 stainless steel.

#### Applications

Typical uses for Grade 1 titanium include chemical, marine, and similar applications, heat exchangers, components for chemical processing and desalination equipment, condenser tubing, pickling baskets and anodes of various types. In the chemical and engineering industries, Grade 1

is an ideal material for a wide variety of chemical reactor vessels because of its resistance to attack by seawater, moist chlorine, moist metallic chlorides, chlorite and hypochlorite solutions, nitric and chromic acids. It lacks resistance to biofouling.

## 166 / Titanium Data Sheets

## Unalloyed titanium grade 1 and equivalents: Specifications and compositions

Specification	Designation	Description	C	Fe	H	N	O	Si	OE	OT	Other
UNS	R50100		0.03 max	0.1 max	0.005 max	0.012 max	0.1 max				bal Ti
UNS	R50120		0.05	0.2	0.008	0.02	0.1				bal Ti
UNS	R50125		0.05	0.2	0.008	0.02	0.1-0.15				bal Ti
UNS	R50250		0.1	0.2	0.015	0.03	0.18				bal Ti
<b>China</b>											
GB 3620	TA-1		0.05	0.15	0.015	0.03	0.15	0.1			bal Ti
<b>Europe</b>											
AECMA prEN2525	P01	Sh Strp	0.08	0.2	0.0125	0.05	0.2	0.1	0.6		bal Ti
AECMA prEN3441	P01	Sh Strp Ann HR	0.08	0.2	0.0125	0.05	0.2	0.1	0.6		bal Ti
AECMA prEN3487	P01	Sh Strp Ann CR	0.08	0.2	0.0125	0.05	0.2	0.1	0.6		bal Ti
<b>France</b>											
AIR 9182	T-35	Sh Strp	0.08	0.12	0.01	0.05		0.04			bal Ti
<b>Germany</b>											
DIN 17850	3.7025	Plt Sh Strp Rod Wir Frg Ann	0.08	0.2	0.013	0.05	0.1				bal Ti
DIN 17850	Ti 1	Sh Strp Plt Rod Wir Frg Ann	0.08	0.2	0.013	0.05	0.1				bal Ti
DIN 17860	3.7025	Sh Strp	0.08	0.2	0.013	0.05	0.1				bal Ti
DIN 17862	3.7025	Rod	0.08	0.2	0.013	0.05	0.1				bal Ti
DIN 17863	3.7025	Wire	0.08	0.2	0.013	0.05	0.1				bal Ti
DIN 17864	3.7025	Frg	0.08	0.2	0.013	0.05	0.1				bal Ti
<b>Japan</b>											
JIS Class 1	Ti Class 1			0.2	0.015	0.05	0.15				bal Ti
JIS H4600	TP28H/C Class 1	HR CR Sh		0.2	0.013	0.05	0.15				bal Ti
JIS H4600	TR28H/C Class 1	HR CR Strp		0.2	0.013	0.05	0.15				bal Ti
JIS H4630	TTP28D/E Class 1	Smls pipe		0.2	0.015	0.05	0.15				bal Ti
JIS H4630	TTP28W/WD Class 1	As-weld/weld & drawn pipe		0.2	0.015	0.05	0.15				bal Ti
JIS H4631	TTH28D Class 1	Smls tube for heat exch		0.2	0.015	0.05	0.15				bal Ti
JIS H4631	TTH28W/WD Class 1	Weld tube for heat exch		0.2	0.015	0.05	0.15				bal Ti
JIS H4650	TB28CH Class 1	HW CD Bar		0.2	0.015	0.05	0.15				bal Ti
JIS H4670	TW28 Class 1	Wire		0.2	0.015	0.05	0.15				bal Ti
<b>Russia</b>											
	Weld el		0.12	0.006	0.04	0.12	0.1				bal Ti
	Weld el		0.03	0.008	0.04	0.15					bal Ti
	All forms		0.1	0.3	0.015	0.04	0.15	0.15			bal Ti
			0.03	0.01	0.04	0.15	0.15				bal Ti
			0.05	0.3	0.01	0.04	0.15	0.15			bal Ti
OST 1.90013-71	VT1-00	Sh Plt Strp Foil Rod Frg Ann	0.05	0.3	0.01	0.04	0.15	0.15			bal Ti
			0.05	0.2	0.008	0.04	0.1	0.08		0.1	bal Ti
<b>UK</b>											
BS 2TA.1	2TA.1	Sh Strp HT		0.2	0.01						Ti 99.78 min;
DTD 5013		Bar Bil		0.2	0.013						bal Ti
<b>USA</b>											
AMS 4951E	AMS 4951	Fill met gas-met W arc weld	0.08	0.2	0.005	0.05	0.18				
ASME SB-265	Ti Grade 1	Sh Strp Plt Ann	0.1	0.2	0.015	0.03	0.18	0.1	0.4		bal Ti
ASME SB-381	F-1	Frg Ann	0.1	0.2	0.015	0.03	0.18	0.1	0.4		bal Ti
ASTM B265-79	Ti Grade 1	Sh Strp Plt Ann	0.1	0.2	0.015	0.03	0.18	0.1	0.4		bal Ti
ASTM B337-87	Ti Grade 1	Weld smls pipe Ann	0.1	0.2	0.015	0.03	0.18		0.4		bal Ti
ASTM B338-87	Ti Grade 1	Smls weld tube Exch Conds Ann	0.1	0.2	0.015	0.03	0.18		0.4		bal Ti
ASTM B348-87	Ti Grade 1	Bar Bil Ann	0.1	0.2	0.015	0.03	0.18		0.4		bal Ti
ASTM B381-87	F-1	Frg Ann	0.1	0.2	0.01-0.0125	0.03	0.18		0.4		bal Ti
ASTM F467-84a	Ti Grade 1	Nut	0.1	0.2	0.015	0.03	0.18		0.4		bal Ti
ASTM F467M-84b	Ti Grade 1	Metric Nut	0.1	0.2	0.0125	0.05	0.18				bal Ti
ASTM F468-84a	Ti Grade 1	Bolt Screw Stud	0.1	0.2	0.0125	0.05	0.18				bal Ti
ASTM F468M-84b	Ti Grade 1	Metric Bolt Screw Stud	0.1	0.2	0.0125	0.05	0.18				bal Ti
ASTM F67-88	Ti Grade 1	Surg imp HW CW Frg Ann	0.1	0.2	0.0125-0.015	0.03	0.18				bal Ti
AWS A5.16-70	ERTi-1	Weld fill met	0.03	0.1	0.005	0.012	0.1				bal Ti
AWS A5.16-70	ERTi-2	Weld fill met	0.05	0.2	0.008	0.02	0.1				bal Ti
AWS A5.16-70	ERTi-3	Weld fill met	0.05	0.2	0.008	0.02	0.1				bal Ti
MIL T-81556A	CP-4	Ext Bar Shap Ann	0.08	0.2	0.015	0.05	0.15			0.3	bal Ti
MIL T-81915A		Invest Cast	0.08	0.2	0.015	0.05	0.2			0.6	bal Ti
MIL T-9046J	CP-4	Sh Strp Plt Ann	0.08	0.2	0.015	0.05	0.15			0.3	bal Ti

## Unalloyed titanium grade 1 compositions: Producer specifications

Specification	Designation	Description	C	Fe	H	N	O	Si	OE	OT	Other
<b>Germany</b>											
Deutsche T Fuchs	Contimet 30 T2	Sh Strp Plt Bar Wir Frg Pip Frg	0.06	0.15	0.13	0.05	0.12				bal Ti
<b>Japan</b>											
Daido	DT1	Rod Bar Sh Strp Frg Ann	0.1	0.2	0.0125	0.03	0.18				bal Ti
Kobe	KS40	Sh Strp Tu Plt Wir Bar Pip Ann		0.1	0.01	0.03	0.1				bal Ti
Kobe	KS40LF	Low Fe grade		0.05	0.01	0.03	0.1				bal Ti
Kobe	KS40S	Ann		0.1	0.01	0.03	0.08				bal Ti
Kobe	KS50	Ann		0.15	0.01	0.03	0.15				bal Ti
Kobe	KS50LF	Low Fe grade		0.05	0.01	0.03	0.15				bal Ti
Sumitomo	ST-40										
<b>UK</b>											
Imp. Metal	IMI 110	Rod									Ti 99.8
Imp. Metal	IMI 115	All forms	0.1	0.2	0.013	0.03	0.15				bal Ti
<b>USA</b>											
Chase Ext. OREMET	CDX GR-1 Ti-1										
RMI	RMI 25	Chemical/marine/airframe apps	0.08	0.2	0.015	0.03	0.18				bal Ti
Tel.Rodney	A35										
TIMET	TIMETAL 35A	Ann	0.1 max	0.02 max	0.15 max	0.03 max	0.18 max				bal Ti
TMCA	Ti-1										

## Unalloyed Ti Grade 2, R50400

Grade 2 titanium is the "workhorse" for industrial applications, having a guaranteed minimum yield strength of 275 MPa (40 ksi) and good ductility and formability. The yield strength of Grade 2 is comparable to those of annealed austenitic stainless steels, and it is used where excellent formability is required and where low interstitial contents might enhance

corrosion resistance.

Grade 2 also has good impact properties at low temperatures and excellent resistance to erosion and to corrosion by seawater and marine atmospheres. Grade 2 can be used in continuous service up to 425 °C (800 °F) and in intermittent service up to 540 °C (1000 °F).

**Chemistry**

ASTM Grade 2 titanium has the same nitrogen content limits as ASTM Grade 1 (0.03% max), the same iron content limits as ASTM Grade 3 (0.30% max), and a maximum oxygen concentration of 0.25% that is approximately midway between the 0.18 to 0.40% range in the other three ASTM unalloyed titanium grades.

**Effect of Impurities.** The increased iron and oxygen concentrations of ASTM Grade 2 compared to ASTM Grade 1 impart additional tensile

strength (345 vs 240 MPa, or 50 vs 35 ksi) and yield strength (275 vs 170 MPa, or 40 vs 25 ksi) to Grade 2 but at the expense of ductility (20% elongation for Grade 2 vs 24% elongation for Grade 1). Higher iron and interstitial contents also may degrade corrosion resistance relative to Grade 1.

**Hydrogen content** as low as 30 to 40 ppm can induce hydrogen embrittlement in CP titanium (see the section "Hydrogen Damage" in this datasheet).

**Product Forms and Condition**

Titanium Grade 2 is available in all wrought product forms. In cast form, ASTM Grade 2 constitutes about 5% of cast titanium products. Like other unalloyed titanium grades, Grade 2 can be

welded, machined, cast, and cold worked.

Titanium Grade 2 typically has an annealed alpha structure in wrought, cast, and P/M forms. It is not heat treatable.

**Applications**

Typical uses for titanium Grade 2 include chemical, marine, and similar applications, airframe skin and nonstructural components, heat exchangers, cryogenic vessels, components for chemical processing and desalination equipment, condenser tubing, pickling baskets, anodes, shafting, pumps, vessels, and piping systems. Grade 2

offers high ductility for fabrication and moderate strength in service.

**Aircraft applications** include exhaust-pipe shrouds, fireproof bulkheads, gas-turbine bypass ducts, hot-air ducts, engine cowlings, formed brackets and skins for hot areas. Other aircraft applications include galley equipment, chemical toilets and

floor supports under these areas.

**Reaction vessels and heat exchangers** are a major application of Grade 2 titanium because of its resistance to attack by seawater, moist chlorine, moist metallic chlorides, chlorite and hypochlorite solutions, nitric and chromic acids, organic acid, sulfides, and many industrial gaseous environments. Grade 2 titanium also has excellent resistance to deposit, impingement, and crevice attack even in highly polluted waters, and is therefore used extensively in tubular and plate-type heat exchangers for condensers, evaporators, and other components of marine vessels, power stations, oil refineries, offshore platforms, and water-purification plants.

**Electrochemical Processing Equipment.** The insulating property of the anodic film on tita-

nium makes it an ideal and cost-efficient material for anodizing jigs and plating baskets. Other applications include high-efficiency heat-exchanger systems for electrolytes. A very thin coating of a precious metal such as platinum enables Grade 2 titanium anode to operate at high current density in many electrolytes. Consequently, non-consumable noble-metal coated Grade 2 titanium anodes are in demand for chlorine-production cells, electrodialysis plants, electroplating equipment, and cathodic protection of condensers, seagoing rigs, and jetties.

Most electrodeposits do not adhere well to commercial purity Grade 2 titanium. This characteristic has led to the widespread use of Grade 2 titanium for cathodes or starter-sheet blanks in many electrochemical metal-refining operations.

#### Unalloyed titanium grade 2 and equivalents: Specifications and compositions

Specification	Designation	Description	C	Fe	H	N	O	Si	OE	OT	Other
UNS	R50130		0.05	0.3	0.008	0.02	0.15-0.25				bal Ti
UNS	R50400		0.1	0.3	0.015	0.03	0.25				bal Ti
<b>China</b>											
GB 3620	TA-2		0.1 max	0.3 max	0.015 max	0.05 max	0.2 max	0.15 max			bal Ti
<b>Europe</b>											
AECMA prEN2518	Ti-PO2	Sh Strp Bar	0.08	0.2	0.01	0.06	0.25			0.6	bal Ti
AECMA prEN2526	Ti-PO2	Sh Strp	0.08 max	0.25 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max		0.1 max	0.6 max	bal Ti
AECMA prEN3378	Ti PO2	Wir	0.08 max	0.25 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max		0.1 max	0.6 max	bal Ti
AECMA prEN3442	Ti-PO2	Sh Strp Ann HR	0.08 max	0.25 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max		0.1 max	0.6 max	bal Ti
AECMA prEN3451	Ti-PO2	Frg NHT	0.08 max	0.25 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max		0.1 max	0.6 max	bal Ti
AECMA prEN3452	Ti-PO2	Frg Ann	0.08 max	0.25 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max		0.1 max	0.6 max	bal Ti
AECMA prEN3460	Ti-PO2	Bar Ann	0.08 max	0.25 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max		0.1 max	0.6 max	bal Ti
AECMA prEN3498	Ti-PO2	Sh Strp Ann CR	0.08 max	0.25 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max		0.1 max	0.6 max	bal Ti
<b>France</b>											
AIR 9182	T-35	Sh CR	0.08	0.12	0.015	0.05		0.04			Ti 99.69 min
AIR 9182	T-40	Sh	0.08	0.12	0.015	0.05		0.04			Ti 99.69 min
<b>Germany</b>											
DIN 17850	Ti II	Sh Strp Plt Rod Wir Frg Ann	0.08	0.25	0.013	0.06	0.2				bal Ti
DIN 17850	Ti III	Sh Strp Plt Rod Wir Frg Ann	0.1	0.3	0.013	0.06	0.25				bal Ti
DIN 17850	WL 3.7035	Plt Sh Strp Rod Wir Frg Ann	0.08	0.25	0.013	0.06	0.2				bal Ti
DIN 17850	WL 3.7055	Sh Plt Strp Rod Wir Frg Ann	0.1	0.3	0.013	0.06	0.25				bal Ti
DIN 17860	3.7035	Sh Strp	0.08 max	0.25 max	0.013 max	0.06 max	0.2 max				bal Ti
DIN 17862	3.7035	Rod	0.08 max	0.25 max	0.013 max	0.06 max	0.2 max				bal Ti
DIN 17863	3.7035	Wir	0.08 max	0.25 max	0.013 max	0.06 max	0.2 max				bal Ti
DIN 17864	3.7035	Frg	0.08 max	0.25 max	0.013 max	0.06 max	0.2 max				bal Ti
WL 3.7024		Sh Wir Ann	0.08	0.2	0.0125	0.05	0.2				bal Ti
WL 3.7034		Sh Bar Frg Wir Ann	0.08	0.25	0.0125	0.06	0.25			0.6	bal Ti
<b>Japan</b>											
JIS H4361	Class 2			0.25	0.015	0.05	0.2				bal Ti
JIS H4600	TTH 35D Class 2	Smls Tub		0.25	0.015	0.05	0.2				bal Ti
JIS H4600	TP 35 H/C Class 2	Sh HR CR		0.25	0.013	0.05	0.2				bal Ti
JIS H4600	TR 35 H/C Class 2	Strp HR CR		0.25	0.013	0.05	0.2				bal Ti
JIS H4630	TTP 35 D/E Class 2	Smls Pip		0.25	0.015	0.05	0.2				bal Ti
JIS H4630	TTP 35 W/WD Class 2	Weld Pip		0.25	0.015	0.05	0.2				bal Ti
JIS H4631	TTH 35 W/WD Class 2	Weld Tub		0.25	0.015	0.05	0.2				bal Ti
JIS H4650	TB 35 C/H Class 2	Bar Rod HW CD		0.25	0.015	0.05	0.2				bal Ti
JIS H4670	TW 35 Class 2	Wir		0.25	0.015	0.05	0.2				bal Ti
<b>Russia</b>											
OST 1.90000-76	VT1-O	Mult Forms Ann	0.07	0.3	0.01	0.04	0.2	0.1		0.3	bal Ti
OST 1.90060-72	VT1L	Cast	0.15	0.3	0.015	0.05	0.2	0.15		0.3	W 0.2; bal Ti
<b>Spain</b>											
UNE 38-711	L-7001	Sh Plt Strp Bar Wir Ext Ann	0.08	0.2	0.0125	0.05	0.2				bal Ti
UNE 38-712	L-7002	Sh Plt Strp Bar Wir Ext Ann	0.08	0.25	0.0125	0.05	0.25				bal Ti

(continued)

Specification	Designation	Description	C	Fe	H	N	O	Si	OE	OT	Other
<b>UK</b>											
BS 2TA.2		Sh Strp HT		0.2	0.01						Ti 99.78 min
BS 2TA.3	2TA.3	Bar HT		0.2	0.01						Ti 99.78 min
BS 2TA.4	2TA.4	Frg HT		0.2	0.01						Ti 99.79 min
BS 2TA.5	2TA.5	Frg HT		0.2	0.01						Ti 99.78 min
DTD 5073		Tub	0.01 max	0.2 max	0.015 max						bal Ti
<b>USA</b>											
AMS 4902E		Sh Strp Plt Ann	0.08	0.3	0.015	0.05	0.2			0.3	bal Ti
AMS 4941C		Weld Tub Ann	0.1	0.2	0.015	0.05	0.25			0.15	bal Ti
ASM 4942C		Smls Tube Ann	0.1	0.3	0.015	0.03	0.25			0.3	bal Ti
ASME SB-265	Ti Grade 2	Sh Strp Plt Ann	0.1 max	0.3 max	0.015 max	0.03 max	0.25 max		0.1 max	0.4 max	bal Ti
ASME SB-381	F-2	Frg Ann	0.1 max	0.3 max	0.015 max	0.03 max	0.25 max		0.1 max	0.4 max	bal Ti
ASTM B 265	Ti Grade 2	Sh Strp Plt Ann	0.1	0.3	0.015	0.03	0.25			0.4	bal Ti
ASTM B 337	Ti Grade 2	Pip Ann	0.1	0.3	0.015	0.03	0.25			0.4	bal Ti
ASTM B 338	Ti Grade 2	Tube for heat exch/cond									bal Ti
ASTM B 348	Ti Grade 2	Bar Bil Ann	0.1	0.3	0.0125-0.01	0.03	0.25			0.4	bal Ti
ASTM B 367-87	Ti Grade 2	Cast	0.1 max	0.2 max	0.015 max	0.05 max	0.4 max		0.1 max	0.4 max	bal Ti
ASTM B 381	Ti Grade F-2	Frg Ann	0.1	0.3	0.015	0.03	0.25				bal Ti
ASTM F467-84	Ti Grade 2	Nut	0.1 max	0.3 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max				bal Ti
ASTM F467M-84a	Ti Grade 2	Nut Met	0.1 max	0.3 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max				bal Ti
ASTM F468-84	Ti Grade 2	Blt Scr Std	0.1 max	0.3 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max				bal Ti
ASTM F468M-84b	Ti Grade 2	Blt Scr Std Met	0.1 max	0.3 max	0.0125 max	0.05 max	0.25 max				bal Ti
ASTM F67	Ti Grade 2	Surg imp HW CW Frg Ann	0.1	0.3	0.015-0.0125	0.03	0.25				bal Ti
AWS A5.16-70	ERTi-4	Weld Fill Met	0.05	0.3	0.008	0.02	0.15-0.25				bal Ti
MIL T-81556A	Code CP-3	Ext Bar Shp Ann	0.08	0.3	0.015	0.05	0.2			0.3	bal Ti
MIL T-81915	Type I Comp A	Air/chem/marine apps Cast Ann	0.08	0.2	0.015	0.05	0.2			0.6	bal Ti
MIL T-9046J	Code CP-3	Sh Strp Plt Ann	0.08	0.3	0.015	0.05	0.2			0.3	bal Ti

### Unalloy d titanium grade 2 compositions: Producer specifications

[illegible]

## Unalloyed Ti Grade 3, R50550

Grade 3 titanium is a general-purpose grade of commercially pure titanium that has excellent corrosion resistance in highly oxidizing to mildly reducing environments, including chlorides, and an excellent strength-to-weight ratio. Thus, like other titanium

metals and alloys, Grade 3 bridges the design gap between aluminum and steel and provides many of the desirable properties of each. Grade 3 also has good impact toughness at low temperatures.

**Chemistry**

ASTM Grade 3 titanium has lower iron limits than ASTM Grade 4 (0.3 wt% vs 0.5 wt% max) and the second highest oxygen contents (0.35 wt%) of the four ASTM grades for unalloyed titanium. Only Grade 4 has higher strength levels than Grade 3.

**Effect of Impurities.** Excessive impurity levels may raise yield strength above maximum per-

mitted values and decrease elongation or reduction in area below minimum values. Higher iron and interstitial contents may affect corrosion resistance.

**Hydrogen content** as low as 30 to 40 ppm can induce hydrogen embrittlement in commercially pure titanium (see the section "Hydrogen Damage" in this datasheet).

**Product Forms and Condition**

Like other unalloyed titanium grades, Grade 3 is available in all wrought product forms and can be satisfactorily welded, machined, and cast. Most forming operations can be carried out at room tem-

perature but warm forming reduces springback and power requirements.

Titanium Grade 3 typically has an annealed alpha structure for wrought, cast, and P/M forms.

**Applications**

Grade 3 is used for nonstructural aircraft parts and for all types of applications requiring corrosion resistance. Typical uses for CP titanium include chemical and marine applications, airframe

skin and nonstructural components, heat exchangers, cryogenic vessels, components for chemical processing and desalination equipment, condenser tubing, and pickling baskets.

## Unalloyed titanium grade 3 and equivalents: Specifications and compositions

Specification	Designation	Description	C	Fe	H	N	O	Si	OE	OT	Other
UNS	R50550		0.1	0.3	0.015	0.05	0.35			0.4	bal Ti
<b>France</b>											
AIR 9182	T-50	Sh Ann	0.08	0.25	0.015	0.07		0.04			Ti 99.54 min
<b>Germany</b>											
DIN 17850	Ti IV	Sh Strp Plt Rod Wir Frg Ann	0.1	0.35	0.013	0.07	0.3				bal Ti
DIN 17850	WL 3.7065	Plt Sh Strp Rod Wir Frg Ann	0.1	0.35	0.013	0.07	0.3				bal Ti
DIN 17860	3.7055	Sh Strp	0.1 max	0.3 max	0.013 max	0.06 max	0.25 max				bal Ti
DIN 17862	3.7055	Rod	0.1 max	0.3 max	0.013 max	0.06 max	0.25 max				bal Ti
DIN 17863	3.7055	Wir	0.1 max	0.3 max	0.013 max	0.06 max	0.25 max				bal Ti
DIN 17864	3.7055	Frg	0.1 max	0.3 max	0.013 max	0.06 max	0.25 max				bal Ti
<b>Japan</b>											
JIS	Class 3			0.3	0.015	0.07	0.3				bal Ti
JIS H4600	TP 49 H/C Class 3	Sh HR CR		0.3	0.013	0.07	0.3				bal Ti
JIS H4600	TR 49 H/C Class 3	Strp HR CR		0.3	0.013	0.07	0.3				bal Ti
JIS H4630	TTP 49 D/E Class 3	Smls Pip Hot Ext CD		0.3	0.015	0.07	0.3				bal Ti
JIS H4630	TTP 49 W/WD Class 3	Weld Pip		0.3	0.015	0.07	0.3				bal Ti
JIS H4631	TTH 49 D Class 3	Smls Tub CD		0.3	0.015	0.07	0.3				bal Ti
JIS H4631	TTH 49 W/WD Class 3	Weld Tub		0.3	0.015	0.07	0.3				bal Ti
JIS H4650	TB 49 C/H Class 3	Bar HW CD		0.3	0.015	0.07	0.3				bal Ti
JIS H4670	TW 49 Class 3	Wir		0.3	0.015	0.07	0.3				bal Ti
<b>UK</b>											
BS 2TA.6		Sh Strp HT		0.2	0.01						Ti 99.78 min
BS 2TA.7		Bar HT		0.2	0.01						Ti 99.78 min
BS 2TA.8		Frg		0.2	0.01						Ti 99.79 min
BS 2TA.9		Frg HT		0.2	0.015						Ti 99.78 min
DTD 5023		Sh Strp		0.2 max	0.0125 max						bal Ti
DTD 5273		Bar		0.2 max	0.0125 max						bal Ti
DTD 5283		Frg		0.2 max	0.0125 max						bal Ti

(continued)

## Unalloyed titanium grade 3 and equivalents: Specifications and compositions (continued)

Specification	Designation	Description	C	Fe	H	N	O	Si	OE	OT	Other
USA											
AMS 4900J		Sh Strp Plt Ann	0.08	0.3	0.015	0.05	0.3				
AMS 4951E		Weld Wir	0.08 max	0.2 max	0.005 max	0.05 max	0.18 max				
ASME SB-265	Grade 3	Sh Strp Plt Ann	0.1 max	0.3 max	0.015 max	0.05 max	0.35 max		0.1 max	0.6 max	bal Ti
ASME SB-381	F-3	Frg Ann	0.1 max	0.3 max	0.015 max	0.05 max	0.35 max		0.1 max	0.4 max	bal Ti
ASTM B 265	Grade 3	Sh Strp Plt Ann	0.1	0.3	0.015	0.05	0.35				
ASTM B 337	Grade 3	Weld Smis Pip Ann	0.1	0.3	0.015	0.05	0.35			0.4	bal Ti
ASTM B 338	Grade 3	Smis Weld Tub Ann	0.1	0.3	0.015	0.05	0.35			0.4	bal Ti
ASTM B 348	Grade 3	Bar Bil Ann	0.1	0.3	0.0125	0.05	0.35			0.4	bal Ti
ASTM B 381	Grade F-3	Frg Ann	0.1	0.3	0.015	0.05	0.35			0.4	bal Ti
ASTM B 367-87	C-3	Cast	0.1 max	0.25 max	0.015 max	0.05 max	0.4 max		0.1 max	0.4 max	bal Ti
ASTM F 67	Grade 3	Surg Imp	0.1	0.3	0.015-0.0125	0.05	0.35				
MIL T-81556A	Code CP-2	Ext Bar Shp Ann	0.08	0.3	0.015	0.05	0.3			0.3	bal Ti
MIL T-9046J	Code CP-2	Sh Strp Plt Ann	0.08	0.3	0.015	0.05	0.3			0.3	bal Ti

## Unalloyed titanium grade 3 compositions: Producer specifications

Specification	Designation	Description	C	Fe	H	N	O	Si	OE	OT	Other
France											
Ugine	UT50	Sh Bar Frg Ann	0.08	0.25	0.0125	0.07	0.35				bal Ti
Germany											
Thyssen	Contimet 55	Mult Forms Ann	0.06	0.3	0.013	0.05	0.35				bal Ti
Titan	RT 20		0.1	0.35	0.013	0.07	0.3				bal Ti
Japan											
Daido	DT 3	Mult Forms Ann	0.1	0.3	0.0125	0.05	0.35				bal Ti
Kobe	KS70	Ann		0.3	0.01	0.05	0.3				bal Ti
Kobe	KS70LF	Low Fe Mult Forms Ann		0.05	0.01	0.05	0.3				bal Ti
Sumitomo	ST-70										
Toho	TID		0.05	0.2	0.01	0.04	0.3				Ti 99.4 min
UK											
Imp. Metal	IMI 130										
USA											
Chase Ext.	CDX GR-32										
OREMET	Ti-3										
RMI	RMI 55	Mult Forms Ann	0.08	0.25	0.015	0.05	0.3				bal Ti
Tel.Rodney	A55										
TIMET	TIMETAL 65A	Ann	0.1 max	0.2 max	0.015 max	0.05 max	0.35 max				bal Ti
TMCA	Ti 3										

## Unalloyed Ti Grade 4, R50700

Grade 4 has the highest strength of the four ASTM unalloyed titanium grades in addition to good ductility and moderate formability. The benefits of strength and lightness of Grade 4 are retained at moderate temperatures. Its strength-to-weight ratio is higher than that of AISI type 301 stainless

steel at temperatures up to 315 °C (600 °F). Grade 4 also has outstanding resistance to corrosion fatigue in salt water. The stress required to cause failure in several million cycles is 50% higher for this material than for K-Monel or AISI type 431 stainless steel.

**Chemistry**

ASTM Grade 4 has the highest oxygen (0.40 wt%) and iron (0.50 wt%) content of the four unalloyed titanium ASTM grades. The higher content of iron and interstitials may reduce corrosion resistance.

**Hydrogen content** as low as 30 to 40 ppm can induce hydrogen embrittlement in commercially pure titanium (see the section "Hydrogen Damage" in this datasheet).

**Product Forms and Condition**

Commercially pure Grade 4 is available in all wrought product forms and can be satisfactorily

machined, cast, welded, and cold worked. Most forming operations are performed at room tem-



# PUBLICATION 2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-270449

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月8日

C 22 F 1/18  
B 21 B 3/00

H-6793-4K  
Z-8315-4E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 異方性の小さい良延性チタン板の製造方法

⑰ 特 願 昭62-103230

⑱ 出 願 昭62(1987)4月28日

⑲ 発 明 者 進 藤 卓 嗣 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

⑳ 発 明 者 内 藤 浩 光 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

㉑ 発 明 者 竹 内 誠 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

㉒ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉓ 代 理 人 弁理士 三浦 祐治

1

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

異方性の小さい良延性チタン板の製造方法

### 2. 特許請求の範囲

(1)  $0 \leq 0.1$ 重量%, Fe:  $0.1 \sim 0.5$ 重量%を含有する熱間圧延したチタン板を、 $\beta$ 域に短時間再加熱し水冷する工程、次に $200 \sim 500^\circ\text{C}$ で30分以上の時効処理する工程、次に圧延率で30%以上の冷間圧延する工程、次に $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼鈍する工程からなる、異方性の小さい良延性チタン板の製造方法

(2)  $0 \leq 0.1$ 重量%, Fe:  $0.1 \sim 0.5$ 重量%を含有し、さらにB, Y, La, Ceの1種または2種以上を合計で $0.05 \sim 0.3$ 重量%含有する熱間圧延したチタン板を、 $\beta$ 域に短時間再加熱し水冷する工程、次に $200 \sim 500^\circ\text{C}$ で30分以上の時効処理する工程、次に圧延率で30%以上の冷間圧延する工程、次に $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼鈍する工程からなる、異方性の小さい良延性チタン板の製造方法

(3)  $0 \leq 0.1$ 重量%, CuおよびまたはSiを合計で

$0.1 \sim 0.8$ 重量%含有する熱間圧延したチタン板を、 $\beta$ 域に短時間加熱し水冷する工程、次に $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で30分以上の時効処理する工程、次に圧延率で30%以上の冷間圧延する工程、次に $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼鈍する工程からなる、異方性の小さい良延性チタン板の製造方法

2

(4)  $0 \leq 0.1$ 重量%, CuおよびまたはSiを合計で $0.1 \sim 0.8$ 重量%を含有しさらにB, Y, La, Ceの1種または2種以上を合計で $0.05 \sim 0.3$ 重量%含有する熱間圧延したチタン板を、 $\beta$ 域に短時間加熱し水冷する工程、次に $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で30分以上の時効処理する工程、次に圧延率で30%以上の冷間圧延する工程、次に $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼鈍する工程からなる、異方性の小さい良延性チタン板の製造方法

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、ストリップ圧延法により延性が良好で耐力異方性の小さいチタン板の製造方法に関する。

耐力異方性とは圧延方向(以下L方向という)と、圧延方向に対し直角の方向(以下T方向という)の耐力(降伏強度)の比を意味する。

〔従来の技術〕

純チタンの製造は、通常、熱間圧延—焼鈍—酸洗—冷間圧延—焼鈍の各工程を経て行われる。しかし通常の熱延板および冷延焼鈍板は、著しい板面内異方性を示す。即ち降伏強度(降伏を生じないばあいは0.2%耐力)のL方向値 $\sigma_{yL}$ は最も小さく、T方向値 $\sigma_{yT}$ は最も大となり、耐力異方性= $\sigma_{yT}/\sigma_{yL}$ は約1.3程度となる。従ってこれが強出し、深絞りなどの成形加工時の形状不良、顕著な耳発生、あるいはプレス割れなどの原因となる。これらの難点を解消する方法として、従来(1)クロス圧延法、(2)軽圧下圧延法、などがなされているが、(1)の方法はストリップ圧延法の様な一方向圧延には適用不可能であり、又(2)の方法も完全焼鈍によってその効果を失う。

特開昭60-194052号は、O含有量が0.25wt%以上(Fe含有量約0.20wt%)のチタン熱延板を、一方

向圧延で冷間圧延—焼鈍を繰返し2回以上行う方法で、耐力異方性を1.15以下にしようことを開示している。しかしながら、この方法で耐力異方性は $\sigma_{yL}(T)/\sigma_{yL}(L)=1.07\sim1.15$ となるものの、その強度・延性特性は高強度・低延性型で、強度部材には適しているが延性不足であり、成形加工には不向きな材料である。又、この方法ではFe含有量の範囲については何ら言及されていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記の従来法の難点に鑑みて、十分な延性を確保し、且つ一方向圧延(ストリップ圧延)により耐力異方性の小さいチタン板を製造する方法を提供することをその目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の目的に従い、O含有量や $\beta$ 共析型合金元素(Fe, Cu, Si)の含有が、強度・延性に及ぼす影響や、異方性発達の原因となる圧延・焼鈍集合組織形成との関係等を詳細に検討した。

$\alpha$ -チタンは一方向圧延によって六方晶[0001]軸

(C軸)が圧延板面法線方向から板幅方向(TD方向と称する)に約 $35\sim40^\circ$ 傾く、いわゆるSplit-TDテクスチャー([0001] $\pm 35\sim45^\circ$ TD)を示す。 $\alpha$ -チタンの異方性はこのSplit-TDテクスチャーに起因する。圧延板(焼鈍板も同様)の面内異方性を小さくするには、この方位集積を低減させて、[0001]軸が板面法線方向と平行な、いわゆるBasal-テクスチャー方位成分を増大させることが必要である。一般的にOを増大させるとBasal-テクスチャー成分が増大し異方性は弱まる。Oを低減するとSplit-TDテクスチャー成分が発達し異方性が顕著となる傾向がある。

しかし、本発明者等はO含有量が0.1以下の低酸素材でも、Fe, Cu, Si等の添加によって、冷間圧延前に結晶粒内にTi-Fe系あるいはTi-Cu系等の化合物を微細分散析出せしめると、引続いてなされる圧延で双晶発生を抑制しうることを見出した。

すなわちこの場合圧延変形中に微細析出物が交差すべりを助長し、すべり変形が主たる変形モードとなってSplit-TD方位成分集積の低減と、Basal方位成分の増大をも

たらし、その際適当量のFe, Cu, Siが必要でこれらの化合物を $\alpha$ 相マトリックス中に微細均一分散させておくことが必要であること、又それを実現するためには適切な溶体化処理と時効析出処理が不可欠であることを知見して、本発明をなすに至った。従って本発明の構成は(1)含有酸素量、(2)Fe, Cu, Si等の含有合金元素、(3)溶体化+時効処理、(4)冷延の繰返し、等の諸点で公知の技術と大きく相違する。

即ち本発明は

(1)  $O \leq 0.1$ 重量%, Fe: 0.1~0.5重量%を含有する熱間圧延したチタン板を、 $\beta$ 域に短時間再加熱し水冷する工程、次に200~500℃で30分以上の時効処理する工程、次に圧延率で30%以上の冷間圧延する工程、次に600~800℃で焼鈍する工程からなる、異方性の小さい良延性チタン板の製造方法であり、また

(2)  $O \leq 0.1$ 重量%, Fe: 0.1~0.5重量%を含有し、さらにB, Y, La, Ceの1種または2種以上を合計で0.05~0.3重量%含有する熱間圧延し

たチタン板を、前記(1)に記載した再加熱水冷工程、時効処理工程、冷間圧延工程、焼鈍工程を順次行う、異方性の小さい良延性チタン板の製造方法であり、また

(3)  $O \leq 0.1$ 重量%, CuおよびまたはSiを合計で0.1~0.8重量%含有する熱間圧延したチタン板を、 $\beta$ 域に短時間加熱し水冷する工程、次に300~600℃で30分以上の時効処理する工程、つぎに前記(1)に記載の冷間圧延工程、次に前記(1)に記載の焼鈍工程を行う、異方性の小さい良延性チタン板の製造方法であり、また

(4)  $O \leq 0.1$ 重量%, CuおよびまたはSiを合計で0.1~0.8重量%を含有しさらにB, Y, La, Ceの1種または2種以上を合計で0.05~0.3重量%含有する熱間圧延したチタン板を、前記(3)に記載した再加熱水冷工程、時効処理工程、冷間圧延工程、焼鈍工程を順次行う、異方性の小さい良延性チタン板の製造方法である。

尚前記(1)~(4)で用いるチタン板の不純物元素レベルはC: 0.15wt%以下、N: 0.07wt%以下、H:

0.01wt%以下のいわゆる工業用純チタン板である。

[作用]

以下、本発明を具体的に述べる。

本発明者らは $\alpha$ -チタンの一方向圧延における圧延集合組織形成機構を計算機シミュレーション法によって詳細に検討し(1)  $\alpha$ -チタン特有のSplit-TDテクスチャー成分がすべり変形と双晶変形の複合化、とくに双晶変形の寄与が大きいためにもたらされること、(2) すべり変形のみによって変形がなされる場合には、理想的Basalテクスチャー方位が形成されること、(3) 従って双晶発生の抑制制御が低異方性チタン材を得るポイントであることを知得した。更に本発明者らは侵入型元素(例えばO)などの延性を著しく低下させる元素の増量という手段によらず、 $\alpha$ -チタンマトリックス中に析出物を微細分散析出させこれによって双晶変形を抑制することを試みた<sup>4</sup>。その結果チ

タンとの二元系合金で $\beta$ -共析型( $\beta$ -eutectoid)として知られるFe, Cu, Siを $\alpha$ 相の固溶限近傍の量添加し(あるいはB, Y, La, Ceなどを

複合して微量添加し)適当な熱処理を施すと、冷延前にTiFe, Ti<sub>2</sub>Cu, Ti<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>などの微細析出物が分散析出(状態図的にいうと $\alpha$ -dispersive型といえる)すること。これを冷延すると析出物によっ

て圧延中の交差すべりを助長し、双晶発生が抑制されること、その結果Split-TDテクスチャーの発達に弱まり、相対的にBasalテクスチャー方位が増大するので板面内異方性が極めて小さくなること等を見出した。

一般に $\beta$ -eutectoid型の合金元素は、 $\alpha$ -Ti中へ固溶限以上添加すると粒界部に $\beta$ 相ないしは化合物を形成して、局部的に濃化偏析を生じやすい。例えばTi-Fe系の場合、その $\beta$ -共析温度直上の600℃における $\alpha$ 相のFeの固溶限は約0.06wt%である。従って冷延前に熱延板焼鈍処理として通常行われる $\alpha$ 域処理(750℃×2分程度)を行うと、Feの粒界部濃化が進み、 $\alpha$ 相結晶粒内部にはTi-Fe化合物が極めて析出しにくくなる。従って本発明では上記の $\alpha$ 域処理は冷延前処理として行わない。又結晶方位的に見ればこの $\alpha$ 域処理はSplit-TD

テクスチャーを形成し、冷延によってさらにこの主方位成分が増大し、最終焼鈍板の異方性が発達するので、本発明の目的上更に不都合である。

本発明の特許請求の範囲(1)及び(2)では熱延板を $\beta$ 温度域に短時間加熱後急冷し、200~500℃で時効処理を施すことにより、冷間圧延前に結晶方位を $\beta \rightarrow \alpha$ 変態によってランダム方位化すると共に $\alpha$ チタン結晶粒内にTi-Fe化合物を微細分散析出させる。

この方法によれば、後述する実施例の様に、引続く冷間圧延中の双晶発生が抑制され、最終真空焼鈍処理後の耐力異方性 $\sigma_{yT}/\sigma_{yL}$ が1.15以下となる。本発明ではこの場合、O含有量は延性劣化防止のため0.1wt%以下に制限する。0.1wt%以下では延性の劣化を防止できるが望ましくは0.08wt%以下である。しかし0.03wt%以下となると耐力異方性が大きくなる傾向がある。従って最も望ましいO含有量は0.03wt%~0.08wt%である。

本発明の(1)及び(2)でFeの含有量は0.1~0.5wt%である。0.1wt%未満では効果は小さく0.5wt%

以上では効果が得られるとともに不必要な強度上昇と延性劣化を招くので望ましくない。一連の実験結果では0.2~0.3wt%が最も望ましい成分範囲である。

本発明で $\beta$ 域処理温度と保持時間については特に制限するものでないが、望ましくは粗粒化防止や酸化防止の観点から $\beta$ transus~950℃の温度域で1~10分程度の処理を行うのが良い。

$\beta$ 域処理後の冷却条件は水冷もしくはこれに準ずる程度の急速冷却とすべきである。この急冷によって $\beta$ 相中に固溶したFeを固溶状態のまま凍結しうる。空冷あるいはそれ以下の冷却速度条件の場合は $\beta \rightarrow \alpha$ 変態時に、 $\alpha$ 相ラメラ組織の相境界部に極めてFe濃度の高い部分を生じ、 $\alpha$ 相中のFe濃度が低下して、引続く低温時効処理の効果が減ずる。

本発明の(1)および(2)の時効処理は、保持温度が200℃未満の場合はFeの拡散が不十分でTi-Fe化合物の粒内析出が極めて緩慢となって効果が無い。又500℃以上の場合にはFeの拡散が促進されず

ぎて、粒界部へのFeの濃化を生じて粒界脆化を示すとともに粒内への微細析出は僅少となる。微細析出状態を得るためには300℃前後の時効処理が良い。

時効処理時間については30分間未満では効果がなく、望ましくは5時間程度が良い。

冷間圧延は熱延板長手方向に圧延を行うが、1回の圧延工程で30%以上の圧下を行う。30%未満の圧下ではBasalテクスチャー方位成分を増大させるには不十分な変形量である。圧下の上限は特に制限しないが40~70%の範囲が望ましい。本発明で冷間圧延後の最終焼鈍は600℃~800℃で行う。600℃未満の場合は再結晶が極めて緩慢で細粒となって延性が低下するので望ましくない。

また800℃以上では逆に耐力異方性が増大しあるいは粗粒化が過ぎるため不適当である。延性、結晶粒径などの観点から650~700℃の範囲が望ましい。

以上詳述した機構は、Ti-Fe系と同様に $\beta$ -eutectoid型であり、時効処理によって $\alpha$ 相中に微細な

化合物を析出する合金系( $\alpha$ -dispersive)であるTi-Cu系、Ti-Si系、Ti-Cu-Si系においても成立する。

Ti-Cu系は $\beta$ -共析温度が約790℃でTi-Fe系より約200℃高く、この共析温度の $\alpha$ 相中のCuの最大固溶量が約2.1wt%と高く、かつ400℃前後の時効処理によって微細なTi<sub>2</sub>Cu析出物が $\alpha$ 相粒内に生じる。

Ti-Si系は $\beta$ -共析温度が約860℃でその場合の $\alpha$ 相中のSiの最大固溶量は0.65wt%で、冷却、時効処理に際して $\alpha$ 相中にTi<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>が析出する。

Ti-Cu-Si系では $\alpha$ 相中にTi<sub>2</sub>Cu、Ti<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>が共存析出する。従ってこれらの系も双晶発生抑制においてTi-Fe系と同様の効果を生むので、低異方性材の成分系として適切である。

有効な成分範囲としては、<sup>5</sup>Cu単独添加の場合は、0.1~0.8wt%が良く、0.1wt%未満の場合はTi<sub>2</sub>Cu析出が見られず異方性制御効果がない。またCuが0.8wt%を超えると異方性制御効果が薄れるとともに不必要な強度上昇と延性劣化を招くので

望ましくない。

Si単独添加の場合も同様に0.1~0.8wt%が適当で、又Cu、Siの複合添加の場合も合計で0.1wt%~0.8wt%が適正な成分範囲である。ただしTi-Cu系及びTi-Cu-Si系の場合の時効は300~600℃で30分間以上保持する。これは300℃未満では十分な量の析出物が得られず、600℃を上まわる場合は過時効析出となって析出物が粗大化するため異方性制御効果が失われるためで、望ましい時効温度はTi-Cu系の場合は400℃近傍、Ti-Si系の場合は550℃近傍で、Ti-Cu-Si系の場合は主たる合金元素の適正時効温度に合わせるのが良い。尚Ti-Cu系、Ti-Si系、Ti-Cu-Si系の冷延条件、最終焼鈍条件の限定理由はTi-Fe系と同じである。又Ti-Fe系、Ti-Cu、Ti-Si、Ti-Cu-Si系のチタン材にB、および希土類元素のY、La、Ceの1種または2種以上を合計で0.05~0.3wt%程度の微量添加すると微細なほう化物、酸化物を形成して、これまでのTi-Fe、Ti-Cu系と類似の異方性制御効果を生ずる。又同時にBおよびこれらの希土類元素の

添加によって $\beta$ 域短時間加熱に際しての $\beta$ 粒の粗大化を防止する効果があり、これは同時にとりもなおさず冷延加工時の双晶発生を抑制する。添加量の合計が0.05wt%未満では効果が希薄となり、0.3wt%を上まわると材料の延性が損われる。

#### 〔実施例〕

以下本発明の実施例を説明する。

#### 実施例 1

第1表のA-1～A-6の化学成分の板厚3mmのチタン熱延板を用いて、冷延前処理として① $\beta$ 域(900℃)×2分保定→水冷(WQ)→300℃×5hr時効、② $\beta$ 域(900℃)×2分保定→WQ→500℃×5hr時効、③ $\alpha$ 域(700℃)×1h保定→空冷→300℃×5hr時効、④ $\alpha$ 域(700℃)×1hr保定→空冷、を施したのち、1回の冷延によって熱延板長手方向に板厚1mmまで(圧下率67%)の冷間圧延を施した。又①については冷間圧延率20%、30%、40%および50%の試験も行った。その後、最終焼鈍として650℃×5hr保定の焼鈍を行い、焼鈍板の機械的性質および耐力異方性 $\sigma_{yT}/\sigma_{yL}$ を調べた。尚引張試験方法はAS

極少となり、顕著な効果を示す。尚図示しないが①処理材の耐力異方性値は冷延率30%以上ではほぼ第1図と同程度の値となる。

#### 実施例 2

第2表のB-1～D-1で示すTi-Cu、Ti-Si、Ti-Cu-Si成分系の板厚3mmのチタン熱延板を冷延前処理として $\beta$ 域(900℃)×2分保定後水冷し、引続きTi-Cu系とTi-Cu-Si系は400℃×10時間、またTi-Si系は550℃×4時間時効処理を加え、その後1回の冷延によって熱延板長手方向に板厚1.0mmになるまで圧延を施した(冷延率67%)。その後最終焼鈍として650℃×5時間保定の真空焼鈍を行い、機械的性質値を調べた。

各焼鈍板の $\sigma_{yT}/\sigma_{yL}$ を第3図に示す。

Ti-Cu系、Ti-Si系ともCu、Siがおよそ0.1～0.8wt%の成分範囲で $\sigma_{yT}/\sigma_{yL} \leq 1.15$ となるが、Ti-Cu系の場合は0.5wt% Cu程度の成分量で $\sigma_{yT}/\sigma_{yL}$ が最小となる。又この系に0.1wt% Siを複合添加した系ではさらに異方性改善効果を示す。又Ti-Si系では約0.3wt% Si材が最小となる。又こ

TM規格に従い行った。

第1図は圧延率67%の場合の耐力異方性の例を示す図である。又第2図は冷延率67%の際の①及び③の機械的性質値の例である。第1図にみられる如く、冷延前処理として $\alpha$ 域処理(③、④)を行

第 1 表

試 材	化 学 成 分 (wt%)						備 考
	O	C	N	H	Fe	Ti	
A-1	0.048	0.008	0.004	0.0022	0.012	残	本発明
A-2	0.047	0.007	0.006	0.0023	0.044	"	"
A-3	0.053	0.008	0.007	0.0025	0.094	"	"
A-4	0.046	0.008	0.006	0.0019	0.208	"	"
A-5	0.054	0.005	0.006	0.0021	0.42	"	"
A-6	0.045	0.007	0.005	0.0020	0.58	"	比較例

うとFe量によって耐力異方性は低下するが1.3程度に留まりその効果は少ない。これに対して冷延前処理として $\beta$ 域処理(①、②)を行うとFeの増加に伴って急激な耐力異方性の低下を示す。即ち300℃時効処理を行うとFe=0.1～0.5wt%の範囲で $\sigma_{yT}/\sigma_{yL} \leq 1.15$ となり、特にFe=0.20wt%で

これらの材料の伸び(L方向)は35%を下まわることではなく、延性も良好であった。

#### 実施例 3

第3表のA-7～B-6の成分からなる板厚3mmのチタン熱延板について、第3表に記載の各冷延前処理を加えた。その後1回の冷延によって熱延板長手方向に板厚0.8mmになるまで圧延を施し(冷延率73%)その後650℃×5時間保定の真空焼鈍を行い、機械的性質値を調べた。

その結果、A-7、A-8とも $\sigma_{yT}/\sigma_{yL} = 1.10$ 程度、B-4、B-5、B-6では $\sigma_{yT}/\sigma_{yL} = 1.05$ で著しい異方性改善効果を示した。又これらの材料の伸び(L方向)は35%下まわることなく延性も良好である。

#### 〔発明の効果〕

以上の実施例によって示したように、この発明によれば、ストリップ圧延法によって耐力異方性が1.15以下で延性の良好なチタン板を製造できる。このチタン板を用いることにより各種の成形上の難点は大きく改善される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 2 表

供試材	化 学 成 分 (wt%)								冷 延 前 处 理 条 件	冷 延 率	最 終 焼 鈍	$\sigma_{YT}/\sigma_{YL}$	備 考
	O	C	N	H	Fe	Cu	Si	Ti					
B-1	0.046	0.006	0.004	0.0023	0.032	0.21	—	残	900℃×2分→WQ →400℃×10 Hr→AC	67%	650℃ ×5時間	1.11	本発明(Ti-Cu系)
B-2	0.043	0.006	0.007	0.0031	0.035	0.48	—	#				1.08	
B-3	0.045	0.007	0.005	0.0027	0.041	0.90	—	#				1.18	比較例(Ti-Cu系)
C-1	0.050	0.005	0.006	0.0025	0.040	—	0.11	#	900℃×2分→WQ →550℃×4 Hr→AC			1.15	本発明(Ti-Si系)
C-2	0.051	0.006	0.007	0.0020	0.036	—	0.32	#				1.09	
C-3	0.049	0.005	0.006	0.0023	0.038	—	0.51	#				1.10	
D-1	0.045	0.007	0.006	0.0027	0.030	0.49	0.10	#	900℃×2分→WQ→400℃×10 Hr→AC			1.04	本発明(Ti-Cu-Si系)

第 3 表

供試材	化 学 成 分 (wt%)											冷 延 前 处 理 条 件	冷 延 率	最 終 焼 鈍	$\sigma_{YT}/\sigma_{YL}$	備 考
	O	C	N	H	Fe	Cu	Y	La	Ce	B	Ti					
A-7	0.045	0.006	0.005	0.0025	0.21	—	0.1	—	—	—	残	900℃×2分→WQ	73%	650℃ ×5時間	1.10	本発明(Ti-Fe-Y系)
A-8	0.045	0.006	0.005	0.0025	0.21	—	—	0.2	—	—	"	→300℃×5 Hr→AC			1.09	" (Ti-Fe-La系)
B-4	0.046	0.007	0.006	0.0030	0.032	0.48	0.1	—	—	—	"	900℃×2分→WQ			1.06	" (Ti-Cu-Y系)
B-5	0.046	0.007	0.006	0.0030	0.032	0.48	—	—	0.1	—	"	→400℃×10 Hr→AC			1.05	" (Ti-Cu-Ce系)
B-6	0.046	0.007	0.006	0.0030	0.032	0.48	0.1	—	—	0.1	"				1.04	" (Ti-Cu-Y-B系)

第1図はTi-Fe系でFe含有量、冷延前熱処理条件、耐力異方性の関係を示す図。

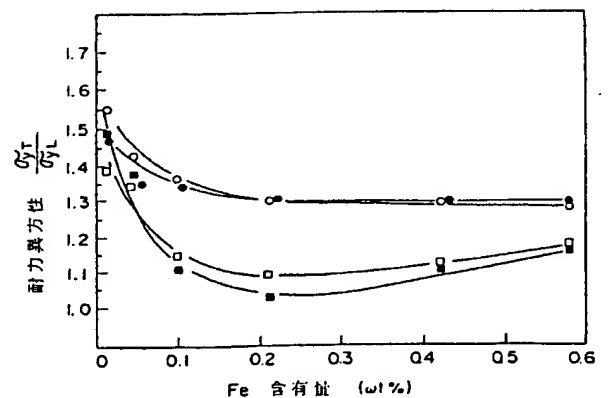
第2図はTi-Fe系でFe含有量、冷延前熱処理条件、機械的性質の関係を示す図。

第3図はTi-Cu、Ti-Si系、Ti-Cu-Si系でCuあるいはSi含有量と耐力異方性の関係を示す図である。

特許出願人 新日本製鐵株式会社  
代 理 人 三 浦 祐 治

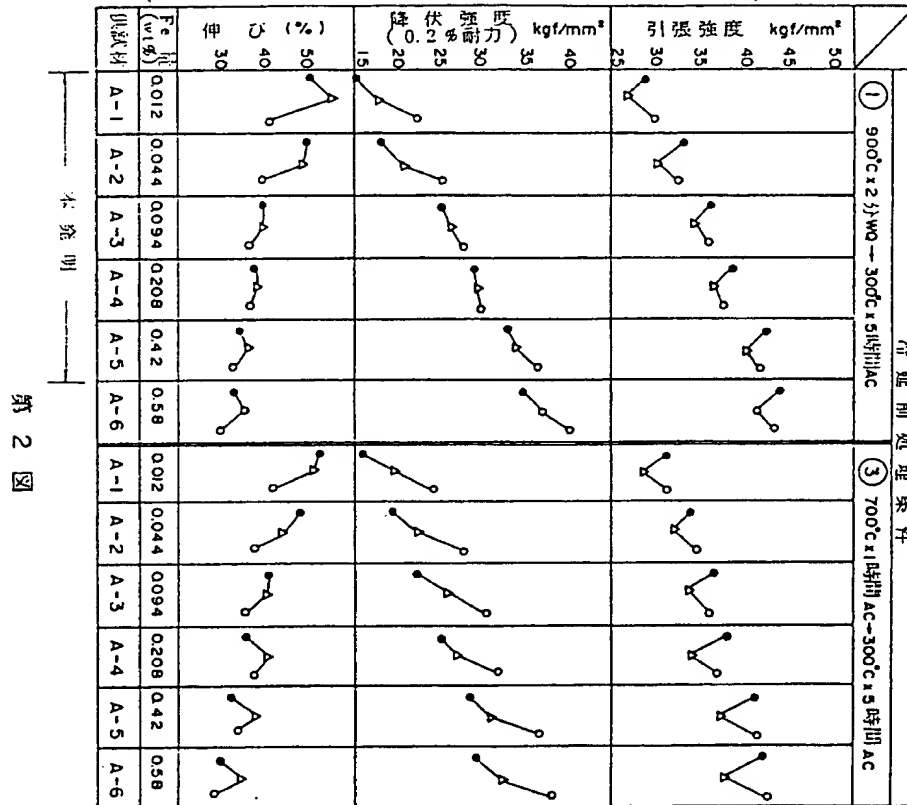
冷延前熱処理条件

- ① (900℃×2分WQ→300℃×5時間AC)
- ② (900℃×2分WQ→500℃×5時間AC)
- ③ (700℃×1時間AC→300℃×5時間AC)
- ④ (700℃×1時間AC)



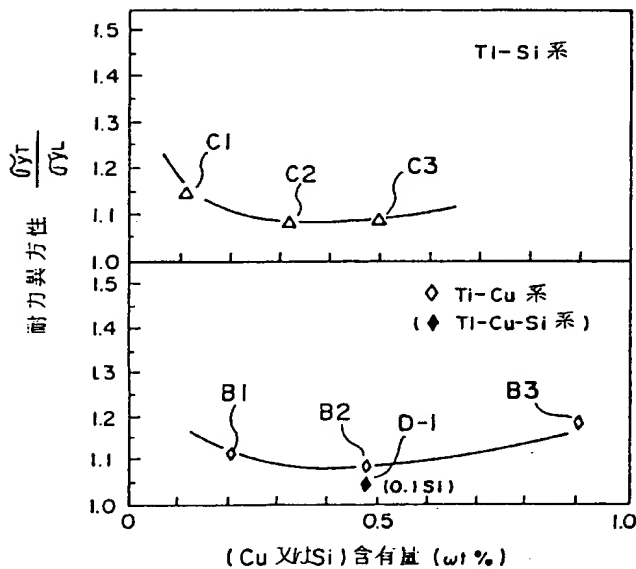
冷延率67%→焼鈍650℃×5時間

第 1 図



手続補正書

昭和62年5月6日



特許庁長官 黒田 明雄 殿

## 1. 事件の表示

62-103230  
昭和62年4月28日提出の特許願

## 2. 発明の名称

異方性の小さい良延性チタン板の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町二丁目6番3号

名称 (665) 新日本製鐵株式会社

代表者 武田 豊

## 4. 代理人

住所 〒105 東京都港区新橋四丁目24番3号

エムエフ新橋303号 TEL 431-7429

氏名 弁理士(8801) 三浦 祐治

## 5. 補正命令の日付 自発

特許庁

6. 補正の対象

願書の「表題部」及び「特許請求の範囲に記載された発明の数の欄」

7. 補正の内容

(1) 願書の表題部の「特許願」を「特許願(特許法第 38 条ただし書の規定による特許出願)」に補正する。

(2) 発明の名称欄の次欄に

「2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 4」

を挿入し補正する。



S63-270449

1. Title of the Invention

Method for Manufacturing Titanium Sheet with Small Anisotropy  
And Good Ductility

2. (4) A method for manufacturing titanium sheet with small anisotropy and good ductility comprising the steps of heating hot-rolled titanium sheet containing not more than 0.1 weight percent oxygen, 0.1 to 0.8 weight percent, in total, of copper and/or silicon, and 0.05 to 0.3 weight percent, in total, of one or more of boron, yttrium, lanthanum, and cerium to the beta zone for a short time with subsequent water cooling, applying aging processing at 300 to 600 °C for 30 minutes or longer, applying cold rolling with a reduction rate of 30 percent or more, and applying annealing at 600 to 800 °C.

3. However, the inventors found that formation of twin crystals can be curbed even in low oxygen materials containing not more than 0.1 percent oxygen by causing fine and dispersed precipitation of Ti-Fe, Ti-Cu or other compounds in crystal grains before cold rolling by adding iron, copper, or silicon and applying subsequent rolling.

4. The inventors found that addition of iron, copper or silicon that are known to form binary alloys of beta-eutectoid type with titanium in an amount near the solubility limit of the alpha phase (or along with a trace addition of boron, yttrium, lanthanum, or cerium), with appropriate heat treatment, produces

dispersed precipitation (of alpha-dispersive type in terms of phase diagram) of fine TiFe, Ti<sub>2</sub>Cu, Ti<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, etc. before cold rolling.

5. When copper alone is added, the preferable quantity of addition is 0.1 to 0.8 weight percent. Copper addition under 0.1 weight percent does not produce precipitation of Ti<sub>2</sub>Cu and, therefore, has no effect to curb formation of anisotropy. Copper addition over 0.8 weight percent is undesirable as it impairs the anisotropy inhibiting effect while causing unnecessary strength increase and ductility deterioration.



PUBLICATION 3

発行第3

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-192550

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月24日

C 22 C 14/00

6411-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金

⑮ 特 願 昭61-33453

⑯ 出 願 昭61(1986)2月18日

⑰ 発 明 者 岡 田 稔 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内  
⑱ 発 明 者 西 川 富 雄 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内  
⑲ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 富田 和夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金

2. 特許請求の範囲

(1) Zr: 2.5 ~ 3.5 %、

Al: 0.3 ~ 0.7 %、

V: 0.8 ~ 1.2 %、

酸素: 0.2 ~ 0.3 %、

を含有し、残りがTiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とする冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金。

(2) Zr: 2.5 ~ 3.5 %、

Al: 0.3 ~ 0.7 %、

V: 0.8 ~ 1.2 %、

酸素: 0.2 ~ 0.3 %、

を含有し、さらに、

Sn, Fe, Cu, Cr, Ni, およびMoのうちの1

種または2種以上: 0.1 ~ 0.5 %、

を含有し、残りがTiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とする冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は、高強度とすぐれた冷間加工性を有し、さらに冷間加工に伴う硬さ上昇による高硬度を有し、特にこれらの特性が要求される、メガネフレームや航空機部品、さらに自動車部品などの製造に用いるのに適したTi合金に関するものである。

[従来の技術]

従来、例えば純Ti (JIS 3種など)や、いずれも代表組成で、Ti-3%Al-2.5%V合金およびTi-6%Al-4%V合金などの $\alpha+\beta$ 型Ti合金、さらにTi-2.5%Cu合金などの $\alpha$ +金属間化合物析出型Ti合金(以上重量%、以下%は重量%を示す)は、実用金属材料の中でもきわめて高い比強度(強度/比重)をもつことから、これまで航空

機部品などの製造に用いられてきたが、近年、そのすぐれた耐食性および高強度の点から、一般産業用途としての使用量も急増している。

その1例としてTi製メガネフレームがあり、これは、Tiが有する“軽量で高強度を有し、かつ耐食性がよい”という特性を利用したものである。

この場合、一般に、金属製メガネフレームは、金属製品の中でも比較的苛酷な冷間加工を施されて製造されるものであつて、通常、その製造工程において加工率：70%以上の冷間加工が施される上、現在の金属製メガネフレームの主流材料である洋白やTiクラッド材では、冷間加工後の硬さがビッカース硬さ(Hv)で270程度となつている。

一方、近年、上記のTi製メガネフレームにおいても減肉による一段の軽量化が強く要求されるようになってきている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、上記の純Ti製メガネフレームを薄肉とした場合、強度不足をきたすばかりでなく、冷間加工後の硬さが洋白やTiクラッド材のもつHv：

を有するTi合金は、加工率：70%以上の冷間加工が中間焼鈍を行なうことなしに可能であると共に、冷間加工後の硬さがHv：270以上となり、かつ高強度を有し、したがつて、これをメガネフレームの製造に用いた場合には減肉による軽量化を可能とするばかりでなく、製造工程として冷間鍛造や冷間圧延などを必要とする航空機部品や自動車部品などの製造に用いた場合にも軽量化が可能となり、かつすぐれた性能を発揮するという知見を得たのである。

この発明は、上記知見にもとづいてなされたものであつて、以下に成分組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

(a) Zr

Zr成分には、素地に固溶して、これを強化し、もつて強度および冷間加工後の硬さを向上させる作用があるが、その含有量が2.5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、特に冷間加工後の硬さがHv：270に達せず、一方その含有量が3.5%を超えると、冷間加工が困難となつて、70

270に達しないという問題点があつて薄肉化できない。そこで純Tiより高強度を有する上記の各種のTi合金をメガネフレームの製造に用いる試みもなされたが、上記の $\alpha + \beta$ 型Ti合金や $\alpha +$ 金属間化合物析出型Ti合金では、強度および硬さは十分であるが、冷間加工性が著しく悪く、冷間加工中に割れが発生するなどの問題点があり、実用には供することができないのが現状である。

〔問題点を解決するための手段〕

しかして、本発明者等は、上述のような観点から、特に軽量メガネフレームの製造に適したTi合金を開発すべく研究を行なつた結果、

Zr：2.5～3.5%、

Al：0.3～0.7%、

V：0.8～1.2%、

酸素：0.2～0.3%、

を含有し、さらに必要に応じて、

Sn, Fe, Cu, Cr, Ni, およびMoのうちの1種または2種以上：0.1～0.5%、

を含有し、残りがTiと不可避不純物からなる組成

%以上の加工率の冷間加工を行なうことができなくなることから、その含有量を2.5～3.5%と定めた。

(b) Al

Al成分には、Zr成分と同様に、素地に固溶して、これを強化し、もつて強度および硬さを向上させる作用があるが、その含有量が0.3%未満では冷間加工後の硬さをHv：270以上とすることができず、一方その含有量が0.7%を超えると、加工率：70%の冷間加工で割れが発生するようになることから、その含有量を0.3～0.7%と定めた。

(c) V

V成分には、素地に固溶して $\beta$ 相を安定化し、冷間加工性を向上させる作用があるが、その含有量が0.8%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が1.2%を超えると、冷間加工後の硬さをHv：270以上とすることができなくなることから、その含有量を0.8～1.2%と定めた。

(d) 酸素

酸素には、ZrおよびAlと共存した状態で、素地に固着して、これらの成分によつてもたらされる作用を一段と促進させる作用があるが、その含有量が0.2%未満では、加工率：70%の冷間加工で硬さをHv：270とすることができず、一方その含有量が0.3%を超えると、冷間加工が困難になつて、加工率：70%以上の冷間加工を行なうことができなくなることから、その含有量を0.2～0.3%と定めた。

2

(e) Sn, Fe, Cu, Cr, Ni, および Mo (以下これらを強化成分という)

これらの成分には、素地に固着して強度および冷間加工後の硬さを一層向上させる作用があるので、これらの特性が要求される場合に必要に応じて含有されるが、その含有量が0.1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が0.5%を超えると、冷間加工性が低下し、加工率：70%以上の冷間加工を行なうことができなくなることから、その含有量を0.1～0.5%と定めた。

### 〔実施例〕

つぎに、この発明のTi合金を実施例により具体的に説明する。

まず、通常の真空アーク溶解炉にて、それぞれ第1表に示される成分組成をもつた溶湯を調製し、直径：100mmのインゴットに鋳造した後、このインゴットに通常の条件で熱間鍛造および熱間圧延を施して、直径：10mmの熱間加工材とし、ついでこの熱間加工材に温度：700℃に1時間保持後、炉冷の条件で焼鈍を施した状態で、ビッカース硬さを測定し、引続いて、同じく第1表に示される70%以上の断面減少率（加工率）にて冷間スエーシング加工を行なうことによつて、本発明Ti合金1～18、比較Ti合金1～8、および従来Ti合金1～3をそれぞれ製造した。

この結果得られた各種のTi合金について、冷間加工割れ発生の有無を観察すると共に、ビッカース硬さを測定し、さらに冷間加工割れ発生のないものについては、強度を評価する目的で引張強さを測定した。これらの結果を第1表に示した。

種別	成分組成 (重量%)						断面減少率 (%)	冷間加工割れ発生の有無	硬さ (Hv)		引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )
	Zr	Al	V	酸素	強化成分	Ti + 不純物			加工前	加工後	
従来Ti合金	1	—	—	—	—	100	90	無	120	240	70
	2	—	6.03	4.02	—	残	70	有	320	450	—
	3	—	—	—	Cu:2.53	残	70	有	220	320	—
本発明Ti合金	1	3.01	0.51	1.01	0.23	残	70	無	176	290	90
	2	2.52	0.60	1.10	0.25	残	70	無	178	295	92
	3	3.48	0.41	1.02	0.27	残	72	無	182	300	93
	4	2.80	0.31	1.11	0.24	残	75	無	175	288	89
	5	3.11	0.69	1.22	0.21	残	70	無	175	285	88
	6	2.74	0.40	0.81	0.24	残	70	無	170	282	86
	7	3.20	0.62	1.19	0.23	残	70	無	178	292	90
	8	3.12	0.51	0.98	0.20	残	80	無	170	290	93
	9	2.80	0.41	1.07	0.30	残	75	無	185	305	95
	10	2.89	0.50	1.20	0.22	Sn:0.46	70	無	175	293	91
	11	2.78	0.61	1.00	0.23	Fe:0.48	80	無	176	290	91

第 1 表 の 1

種 別		成 分 組 成 ( 量 量 % )						断面減 少率 ( % )	冷間加 工割れ 発生の 有無	硬 さ (Hv)		引 強 強 さ (Kg/mm <sup>2</sup> )
		Zr	As	V	酸 素	強 化 成 分	Ti + 不純物			加工前	加工後	
本 発 明 Ti 合 金	(12)	3.20	0.51	1.10	0.27	Cu:0.35	残	85	無	183	305	95
	13	2.91	0.68	1.01	0.28	Cr:0.16	残	85	無	184	298	92
	14	2.80	0.42	0.98	0.28	Ni:0.40	残	90	無	180	295	92
	15	3.02	0.50	0.87	0.26	Mo:0.10	残	80	無	180	285	89
	16	2.90	0.41	0.81	0.20	Sn:0.13, Fe:0.12	残	80	無	182	305	95
	17	3.00	0.60	1.02	0.28	Sn:0.19, Cr:0.25	残	70	無	188	310	97
	18	3.11	0.42	1.10	0.26	Sn:0.11, Cu:0.10 Ni:0.10, Mo:0.16	残	70	無	180	295	93
比 較 Ti 合 金	1	2.31 <sup>■</sup>	0.30	0.91	0.23	—	残	70	無	165	265	82
	2	4.20 <sup>■</sup>	0.69	0.80	0.28	—	残	70	有	192	320	—
	3	2.81	0.11 <sup>■</sup>	1.10	0.21	—	残	90	無	155	260	80
	4	3.20	1.52 <sup>■</sup>	1.00	0.29	—	残	70	有	215	342	—
	5	3.01	0.50	0.41 <sup>■</sup>	0.25	—	残	75	有	180	325	—
	6	2.69	0.61	2.50 <sup>■</sup>	0.22	—	残	90	無	170	265	82
	7	2.78	0.32	1.21	0.12 <sup>■</sup>	—	残	75	無	143	245	75
	8	3.30	0.50	1.00	0.38 <sup>■</sup>	—	残	75	有	210	340	—

( ■印：本発明範囲外 )

第 1 表 の 2

なお、比較Ti合金1～8は、いずれも構成成分のうちのいずれかの成分含有量(第1表に■印を付したものがこの発明の範囲から外れたものである。

## 〔発明の効果〕

第1表に示される結果から、従来Ti合金1～3では、冷間加工割れ発生のないものは、強度および冷間加工後の硬さが低く、一方冷間加工後の硬さがHv:270以上を示すものは、冷間加工割れの発生を避けることができず、加工率:70%以上の苛酷な条件が必要とされるメガネフレームの製造は不可能であることがわかる。

これに対して、本発明Ti合金1～18は、いずれもすぐれた冷間加工性を有し、加工率:70%以上の冷間加工でも割れ発生が皆無であり、また従来Ti合金1(純Ti)に比して一段とすぐれた強度を有し、かつ加工率:70%以上の冷間加工でHv:270以上の高硬度をもつようになることが明らかである。

一方、比較Ti合金1～8に見られるように、構

成成分のうちのいずれかの成分含有量でもこの発明の範囲から外れると、冷間加工性および冷間加工後の硬さのうちのいずれかの特性が劣るようになることが明らかである。

上述のように、この発明のTi合金は、純Tiに比して一段と高い強度を有すると共に、これと同等のすぐれた冷間加工性を有し、加工率:70%以上の苛酷な条件での冷間加工が可能であり、さらにこの冷間加工でHv:270以上の高硬度をもつようになるものであり、したがって、これをメガネフレームの製造に用いれば軽量化が可能となり、さらに航空機部品や自動車部品などの製造にも適用できるなど工業上有用な特性を有するのである。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 富田和夫 外1名

S62-192550

1. Title of the Invention

High-strength Titanium Alloy with Excellent Cold Workability

2. (e) Tin, iron, copper, chromium, nickel and molybdenum (hereinafter referred to as the strengthening elements)

As these elements have an effect to enhance the strength and post-cold-working hardness by forming a solid solution in the base material, they are added as required when such enhancement is needed. Said desired effect is unobtainable when their content is under 0.1 percent, whereas cold workability drops so low when their content is over 0.5 percent that cold working with a reduction ratio of 70 percent or more becomes impossible. Therefore, their content is limited between 0.1 and 0.5 percent.

# PUBLICATION 4

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-192551

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)8月24日

C 22 C 14/00

Z-6411-4K

審査請求 未請求 発明の数 4 (全5頁)

⑬ 発明の名称 冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金

⑭ 特 願 昭61-33454

⑮ 出 願 昭61(1986)2月18日

⑯ 発 明 者 岡 田 稔 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑰ 発 明 者 西 川 富 雄 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑱ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑲ 代 理 人 弁理士 富田 和夫 外1名

## 明 細 書

1

### 1. 発明の名称

冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金

### 2. 特許請求の範囲

(1) Zr: 2.5 ~ 3.5 %、

Al: 1.5 ~ 2.5 %、

V: 1 ~ 2 %、

Nb: 1 ~ 2 %、

酸素: 0.04 ~ 0.1 %、

を含有し、残りがTiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とする冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金。

(2) Zr: 2.5 ~ 3.5 %、

Al: 1.5 ~ 2.5 %、

V: 1 ~ 2 %、

Nb: 1 ~ 2 %、

酸素: 0.04 ~ 0.1 %、

を含有し、さらに、

Sn, Fe, Cu, およびCrのうちの1種または

2種以上: 0.1 ~ 0.5 %、

を含有し、残りがTiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とする冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金。

(3) Zr: 2.5 ~ 3.5 %、

Al: 1.5 ~ 2.5 %、

V: 1 ~ 2 %、

Nb: 1 ~ 2 %、

酸素: 0.04 ~ 0.1 %、

を含有し、さらに、

Mo: 0.1 ~ 1 %、

を含有し、残りがTiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とする冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金。

(4) Zr: 2.5 ~ 3.5 %、

Al: 1.5 ~ 2.5 %、

V: 1 ~ 2 %、

Nb: 1 ~ 2 %、



酸素：0.04～0.1%、

を含有し、さらに、

Sn, Fe, Cu, およびCrのうちの1種または2種以上：0.1～0.5%と、

Mo：0.1～1%、

を含有し、残りがTiと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有することを特徴とする冷間加工性のすぐれた高強度Ti合金。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

この発明は、高強度とすぐれた冷間加工性を有し、さらに冷間加工に伴う硬さ上昇による高硬度を有し、特にこれらの特性が要求される、メガネフレームや航空機部品、さらに自動車部品などの製造に用いるのに適したTi合金に関するものである。

#### 〔従来の技術〕

従来、例えば純Ti（JIS3種など）や、いずれも代表組成で、Ti-3%Al-2.5%V合金およ

うになつている。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、上記の純Ti製メガネフレームを薄肉とした場合、強度不足をきたすばかりでなく、冷間加工後の硬さが洋白やTiクラッド材のもつHv：270に達しないという問題点があつて薄肉化できない。そこで純Tiより高強度を有する上記の各種のTi合金をメガネフレームの製造に用いる試みもなされたが、上記の $\alpha+\beta$ 型Ti合金や $\alpha$ +金属間化合物析出型Ti合金では、強度および硬さは十分であるが、冷間加工性が著しく悪く、冷間加工中に割れが発生するなどの問題点があり、実用に使することができないのが現状である。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

しかして、本発明者等は、上述のような観点から、特に軽量メガネフレームの製造に適したTi合金を開発すべく研究を行なつた結果、

Zr：2.5～3.5%、

Al：1.5～2.5%、

V：1～2%

びTi-6%Al-4%V合金などの $\alpha+\beta$ 型Ti合金、さらにTi-2.5%Cu合金などの $\alpha$ +金属間化合物析出型Ti合金（以上重量%、以下%は重量%を示す）は、実用金属材料の中でもきわめて高い比強度（強度/比重）をもつことから、これまで航空機部品などの製造に用いられてきたが、近年、そのすぐれた耐食性および高強度の点から、一般産業用途としての使用量も急増している。

その1例としてTi製メガネフレームがあり、これは、Tiが有する“軽量で高強度を有し、かつ耐食性がよい”という特性を利用したものである。

この場合、一般に、金属製メガネフレームは、金属製品の中でも比較的苛酷な冷間加工を施されて製造されるものであつて、通常、その製造工程において加工率：70%以上の冷間加工が施される上、現在の金属製メガネフレームの主流材料である洋白やTiクラッド材では、冷間加工後の硬さがビツカース硬さ（Hv）で270程度となつている。

一方、近年、上記のTi製メガネフレームにおいても減肉による一段の軽量化が強く要求されるよ

Nb：1～2%、

酸素：0.04～0.1%、

を含有し、さらに必要に応じて、

Sn, Fe, Cu, およびCrのうちの1種または2種以上：0.1～0.5%と、

Mo：0.1～1%、

のいずれか、また両方を含有し、残りがTiと不可避不純物からなる組成を有するTi合金は、加工率：70%以上の冷間加工が中間焼鈍を行なうことなしに可能であると共に、冷間加工後の硬さがHv：270以上となり、かつ高強度を有し、したがつて、これをメガネフレームの製造に用いた場合には減肉による軽量化を可能とするばかりでなく、製造工程として冷間鍛造や冷間圧延などを必要とする航空機部品や自動車部品などの製造に用いた場合にも軽量化が可能となり、かつすぐれた性能を発揮するという知見を得たのである。

この発明は、上記知見にもとづいてなされたものであつて、以下に成分組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

## (a) Zr

Zr成分には、素地に固着して、これを強化し、もつて強度および冷間加工後の硬さを向上させる作用があるが、その含有量が2.5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、特に冷間加工後の硬さがHv:270に達せず、一方その含有量が3.5%を超えると、冷間加工が困難となつて、70%以上の加工率の冷間加工を行なうことができなくなることから、その含有量を2.5~3.5%と定めた。

## (b) Al

Al成分には、Zr成分と同様に、素地に固着して、これを強化し、もつて強度および硬さを向上させる作用があるが、その含有量が1.5%未満では冷間加工後の硬さをHv:270以上とすることができず、一方その含有量が2.5%を超えると、加工率:70%の冷間加工で割れが発生することから、その含有量を1.5~2.5%と定めた。

## (c) V

V成分には、素地に固着して $\beta$ 相を安定化し、

劣化し、加工率:70%以上の冷間加工で割れが発生し易くなることから、その含有量を0.04~0.1%と定めた。

## (f) Sn, Fe, CuおよびCr

これらの成分には、素地に固着して、強度および冷間加工後の硬さを一層向上させる作用があるので、これらの特性が要求される場合に必要に応じて含有されるが、その含有量が0.1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が0.5%を超えると、冷間加工性が低下し、加工率:70%以上の冷間加工を行なうことができなくなることから、その含有量を0.1~0.5%と定めた。なお、以下これらの成分を強化成分という。

## (g) Mo

Mo成分には、冷間加工性を一段と向上させる作用があるので、特に苛酷な冷間加工が要求される場合に必要に応じて含有されるが、その含有量が0.1%未満では前記作用により一層の向上効果が得られず、一方その含有量が1%を超えると、加

冷間加工性を向上させる作用があるが、その含有量が1%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が2%を超えると、冷間加工後の硬さをHv:270以上とすることができなくなることから、その含有量を1~2%と定めた。

## (d) Nb

Nb成分にも、V成分と同様に、素地に固着して $\beta$ 相を安定化させ、もつて冷間加工性を向上させる作用があるが、その含有量が1%未満では所望の冷間加工性向上効果が得られず、一方その含有量が2%を超えると、加工率:70%以上の冷間加工でHv:270以上の高硬度を確保することが困難となることから、その含有量を1~2%と定めた。

## (e) 酸素

酸素には、素地に固着して、著しい硬さ上昇をもたらす作用があるが、その含有量が0.04%未満では所望の高硬度を確保することができず、一方その含有量が0.1%を超えると、冷間加工性が

加工率:70%以上の冷間加工によつてもHv:270の硬さに達しないことから、その含有量を0.1~1%と定めた。

## 〔実施例〕

つぎに、この発明のTi合金を実施例により具体的に説明する。

まず、通常の真空アーク溶融炉にて、それぞれ第1表に示される成分組成をもつた溶湯を調製し、直径:140mmのインゴットに鋳造した後、このインゴットに通常の条件で熱間鍛造および熱間圧延を施して、直径:10mmの熱間加工材とし、ついでこの熱間加工材に温度:700℃に1時間保持後、炉冷の条件で焼鈍を施した状態で、ビッカース硬さを測定し、引続いて、同じく第1表に示される70%以上の断面減少率(加工率)にて冷間スエーシング加工を行なうことによつて、本発明Ti合金1~19、比較Ti合金1~9、および従来Ti合金1~3をそれぞれ製造した。

この結果得られた各種のTi合金について、冷間加工割れ発生の有無を観察すると共に、ビッカース

種 別		成 分 組 成 ( 重 量 % )							断面減 少率 ( % )	冷間加 工割れ 発生の 有無	硬 さ (Hv)		引 張 強 さ (Kg/mm <sup>2</sup> )	
		Zr	Al	V	Nb	酸 素	強 化 成 分	Mo			Ti + 不純物	加工前		加工後
従来 Ti合金	1	—	—	—	—	—	—	—	100	90	無	120	240	70
	2	—	6.03	4.0	—	—	—	—	残	70	有	320	450	—
	3	—	—	—	—	—	Cu : 2.53	—	残	70	有	220	320	—
本 発 明 Ti 合 金	1	3.01	2.00	1.5	1.5	0.05	—	—	残	70	無	176	290	88
	2	2.80	1.52	1.2	1.3	0.07	—	—	残	80	無	165	280	86
	3	3.21	2.51	1.7	1.8	0.06	—	—	残	80	無	192	305	93
	4	2.48	1.70	1.8	1.3	0.08	—	—	残	70	無	168	280	87
	5	3.49	2.21	1.9	1.7	0.06	—	—	残	75	無	190	305	93
	6	2.99	2.32	1.0	1.8	0.07	—	—	残	70	無	187	300	92
	7	3.21	2.18	2.0	1.3	0.04	—	—	残	80	無	181	295	92
	8	3.08	2.10	2.0	1.0	0.09	—	—	残	70	無	180	288	89
	9	3.47	1.81	2.0	2.0	0.10	—	—	残	75	無	186	385	87
	10	3.06	2.07	1.7	1.3	0.10	—	—	残	70	無	188	300	93
	11	3.22	2.20	1.5	1.3	0.08	Sn : 0.12	—	残	70	無	192	305	95
	12	2.81	1.80	1.3	1.7	0.06	Fe : 0.21	—	残	70	無	190	308	96

残 0

第 1 表 の 1

種 別		成 分 組 成 ( 重量 % )								断面減 少率 ( % )	冷間加 工割れ 発生の 有無	硬 さ (Hv)		引 張 強 さ ( Kg / mm <sup>2</sup> )
		Zr	Al	V	Nb	酸 素	強 化 成 分	Mo	Ti + 不純物			加工前	加工後	
本 発 明 Ti 合 金	13	3.30	2.31	1.5	1.3	0.07	Cu:0.48	—	残	70	無	205	315	98
	14	3.21	2.19	1.6	1.2	0.05	Cr:0.42	—	残	70	無	195	310	97
	15	2.80	1.90	2.0	1.2	0.06	Sn:0.26, Fe:0.13	—	残	70	無	192	310	96
	16	2.74	2.10	1.5	1.3	0.08	Sn:0.13, Fe:0.13 Cu:0.10, Cr:0.12	—	残	70	無	203	313	98
	17	2.90	2.35	1.2	1.6	0.07	—	0.96	残	90	無	195	280	85
	18	3.22	2.24	1.4	1.5	0.06	—	0.26	残	70	無	185	305	92
	19	3.01	2.30	1.7	1.7	0.07	Sn:0.16, Fe:0.10 Cu:0.11, Cr:0.12	0.80	残	90	無	210	295	92
比 較 Ti 合 金	1	2.00 <sup>■</sup>	1.71	1.8	1.3	0.08	—	—	残	90	無	170	265	81
	2	4.11 <sup>■</sup>	2.30	1.4	1.8	0.08	—	—	残	70	有	205	318	—
	3	3.02	1.02 <sup>■</sup>	1.5	1.5	0.07	—	—	残	90	無	155	260	78
	4	2.83	3.05 <sup>■</sup>	1.7	1.7	0.06	—	—	残	70	有	220	334	—
	5	3.20	2.19	0.7 <sup>■</sup>	1.3	0.08	—	—	残	70	有	195	325	—
	6	2.81	2.02	2.5 <sup>■</sup>	1.4	0.05	—	—	残	90	無	180	265	80
	7	3.18	2.30	1.2	0.8 <sup>■</sup>	0.09	—	—	残	70	有	195	320	—
	8	2.81	1.67	1.6	2.4 <sup>■</sup>	0.06	—	—	残	90	無	172	260	77
	9	3.27	1.92	1.3	1.4	0.13 <sup>■</sup>	—	—	残	70	有	198	330	—

( ■印:本発明範囲外 )

第 1 表 の 2

硬さを測定し、さらに冷間加工割れ発生のないものについては、強度を評価する目的で引張強さを測定した。これらの結果を第1表に示した。

なお、比較Ti合金1～9は、いずれも構成成分のうちのいずれかの成分含有量（第1表に＊印を付したものの）がこの発明の範囲から外れたものである。

#### 〔発明の効果〕

第1表に示される結果から、従来Ti合金1～3では、冷間加工割れ発生のないものは、強度および冷間加工後の硬さが低く、一方冷間加工後の硬さがHv:270以上を示すものは、冷間加工割れの発生を避けることができず、加工率:70%以上の苛酷な条件が必要とされるメガネフレームの製造は不可能であることがわかる。

これに対して、本発明Ti合金1～19は、いずれもすぐれた冷間加工性を有し、加工率:70%以上の冷間加工でも割れ発生が皆無であり、また従来Ti合金1（純Ti）に比して一段とすぐれた強度を有し、かつ加工率:70%以上の冷間加工で

Hv:270以上の高硬度をもつようになることが明らかである。

一方、比較Ti合金1～9に見られるように、構成成分のうちいずれかの成分含有量でもこの発明の範囲から外れると、冷間加工性および冷間加工後の硬さのうちのいずれかの特性が劣るようになることが明らかである。

上述のように、この発明のTi合金は、純Tiに比して一段と高い強度を有すると共に、これと同等のすぐれた冷間加工性を有し、加工率:70%以上の苛酷な条件での冷間加工が可能であり、さらにこの冷間加工でHv:270以上の高硬度をもつようになるものであり、したがって、これをメガネフレームの製造に用いれば軽量化が可能となり、さらに航空機部品や自動車部品などの製造にも適用できるなど工業上有用な特性を有するのである。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 富田和夫 外1名

S62-191551

1. Title of the Invention

High-strength Titanium Alloy with Excellent Cold Workability

2. (f) Tin, iron, copper and chromium

As these elements have an effect to enhance the strength and post-cold-working hardness by forming a solid solution in the base material, they are added as required when such enhancement is needed. Said desired effect is unobtainable when their content is under 0.1 percent, whereas cold workability drops so low when their content is over 0.5 percent that cold working with a reduction ratio of 70 percent or more becomes impossible. Therefore, their content is limited between 0.1 and 0.5 percent. Hereinafter referred to as the strengthening elements)